

print out

Patent Number	325483
Title	Branched polymers
Publication Date	1998/01/21
Certification_Number	092588
Application Date	1996/07/12
Application No.	085108488
IPC	C08F-257/00
Inventor	JANSSEN, KOEN JAN GERARDABE; RADEMAKERS, GERARDUS ARNOLDUSNL; RENKEMA, JACOBNL; VERWEIJ, PETRONELLA DANIELLENL
Applicant	DSM N.V.NL
Priority Number	1995/08/04 US19950511402

Abstract A highly branched polymer in the form of a comb, star, nanogel and structural combinations thereof in which a plurality of polyolefin arms formed of polymers of 1-alkenes are attached to a backbone, in which the polymer backbone is selected from a homopolymer or copolymer of polyhydrosilane, a homopolymer or copolymer of acrylic acid and methacrylic acid and the esters thereof, polyvinyl alcohol, poly (vinyl acetate) and the combinations thereof, polyvinyl acetal, poly(vinyl ketone acetal), copolymers of vinyl and alkenyl unsaturated carboxylic acid or an ester or anhydride thereof, copolymers of styrene and alkenyl unsaturated carboxylic acid or an ester or anhydride thereof, dendritic polymer, polysulfide, epoxide, polyisocyanate and extended polyisocyanate, in which this polymer is prepared by:(a) coupling the polyolefine fore arms with the reactive polymer backbone; or(b) polymerizing the polyolefine fore arms to form a highly branched polyolefine, in which the polyolefine fore arms are selected from a polyolefine polymer having carbon-carbon double bonds and a polyolefine polymer derived from hydroxy, amino, peroxy, carboxylic acid, carboxylate, halocarboxylate, carboxylic acid anhydride, organic borate, cyano, isocyano, thio, epoxy and aldo.

Patent Right	Application number	085108488
Change	Licensing	No
	Mortgage	No
	Transfer	No
	Succession	No
	Trust	No
	Opposition	No
	Invalidation	No
	Cessation	20000121
	Revocation	
	Issue date of patent right	19980121
	Patent grant date	20160711
	Maintenance fee due	20000120

公 告 本

325483

申請日期	85 年 7 月 12 日
案 號	85108488
類 別	C02I 1/57/00

A4
C4

Int. Cl⁶

325483

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	分支聚合物
	英 文	Branched polymers
二、發明人創作	姓 名	(1) 科恩·傑森 Janssen, Koen Jan Gerarda (2) 傑爾德斯·雷德梅克 Rademakers, Gerardus Arnoldus (3) 約可·倫肯瑪 Renkema, Jacob
	國 籍	(1) 比利時 (2) 荷蘭 (3) 荷蘭
	住、居所	(1) 比利時比森葛里特伯街十七號 Grittelbergstraat 17, 3740 Bilzen, Belgium (2) 荷蘭席蘭狄爾卡特一六五號 Dillegaard 165, 6417 HK Heerlen, the Netherlands (3) 荷蘭伯恩 NB 6 1 2 1 希爾奧特史翠特 25 號 Heer Ottostraat 25, 6121 NB Born, the Netherlands
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) D S M 股份有限公司 DSM N.V.
	國 籍	(1) 荷蘭
	住、居所 (事務所)	(1) 荷蘭堤席稜六四一一·黑特歐佛倫一號 Het Overloon 1, 6411 TE Heerlen, the Netherlands
	代 表 人 姓 名	(1) 馬塞爾·史屈密茲 Schmeetz, Marcel Max Hubertina Johanna

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

325483

申請日期	85 年 7 月 12 日
案 號	85108488
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(4) 匹特尼拉·佛維吉 Verweij, Petronella Danielle
	國 籍	(4) 荷蘭
三、申請人	住、居所	(4) 荷蘭林布李特林路二十號 Ringweg 20, 6141 LZ Limbricht, the Netherlands
	姓 名 (名稱)	
三、申請人	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
三、申請人	代 表 人 姓 名	

裝
訂
線

325433

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐有 ☐無主張優先權
美國 1995 年 8 月 4 日 08/511,402 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

分支聚合物

一種梳齒狀，星狀，奈膠 (nanogel) 狀及其結構性組合形式之高度分支聚合物，其中許多聚烯烴臂係由 1-鏈烯聚合物形成，其附著於具有含脂族基，芳族基，含雜原子基及其組合之主幹上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

英文發明摘要 (發明之名稱：

BRANCHED POLYMERS

A highly branched polymer in the form of a comb, star, nanogel and structural combinations thereof in which a plurality of polyolefin arms formed of polymers of 1-alkenes are attached to a backbone having repeating units containing aliphatic groups, aromatic groups, heteroatom-containing groups and combinations thereof.

五、發明說明(1)

本發明有關分支聚合物，特別有關含有一種具有延伸分支之聚合主幹，其中該主幹係由聚烯烴形成。

發明背景

如目前本技藝中眾所周知者，聚合物一辭係指由較簡易單位重複構成之分子，該簡易單位係指基體或單體單位。合成聚合物通常為二種結構形式之一；一種結構形式中，其為直鏈聚合物，該實例中，構成該聚合物之單體單位係直線排列。或者，該聚合物結構可於該主幹或個別重複單位部分分支，該重複單位係個別或由聚合物主幹發散出。

因此，最簡易之直線聚合物可由聚乙烯和聚丙烯表示，其中重複乙烯單位形成直鏈。聚丙烯中，該聚合物係由重複乙烯單位構成，每一種皆具有由其延伸出之側甲基。當然，已知聚乙烯和聚丙烯可藉由諸如自由基反應之反應形成分支聚合物。此種交聯聚合物中，該聚合物之許多個別分支由直線聚乙烯和聚丙烯鏈延伸。當然，其亦可能將交聯單體引入彼此交聯之直鏈。

上述之分支種類係天然隨機分支。因此，通常不可能控制這種分支之範圍或分支之組成。

本技藝中已知許多種更複雜之分支聚合物。此種實例包括所謂星狀聚合物，諸如 U. S. 專利 3, 985, 830 所述者。此種星狀聚合物中，該分子係由核心形成，聚合臂由核心呈放射狀延伸。先前專利所述之此種星狀聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

合物中，核心之分子量與聚合物整體之分子量相較之下，基本上可忽略。先前專利所述之聚合物系統使用該技藝中已知充作活性觸媒者，其中不同分支之鏈成長大致同時開始，並持續到添加單體終止鏈成長為止。

分支之其它種類（有時稱為梳齒狀）係當分支由聚合主幹規則或不規則延伸產生。

先前技藝中已有許多嚐試以提出連結聚合物鏈之方法。例如，日本申請案 5 8 - 2 1 7 5 0 5 號中，敘述一種增加乙烯聚合物，乙烯或其它 α -烯烴共聚物分子量之方法，其中將二個聚烯烴鏈黏在一起或利用二矽氧烷偶合。該專利申請案之要義中，敘述一種用於製造聚烯烴之高溫技術，其原本提供個別具有低分子量之聚合物鏈。因此，該專利申請案提出聚合物鏈之分子量及其黏度可藉偶合二個鏈而增加之。因此，該日本申請案並未揭示或建議一種提出高度分支聚烯烴之技術。

W O 8 7 / 0 3 6 0 3 主要敘述一種製造聚烯烴星狀聚合物之技術。一實例中，其敘述結節乙烯丙烯共聚物，其中將乙烯，丙烯和原冰片二烯共聚形成一種結節分支結構，並於其中添加另外之單體增加其結節臂。其它實例主要敘述一種羥基終端乙烯丙烯共聚物反應，其隨後溶解於一乾潤滑油中，並與一種多官能異氰酸酯反應。沒有提出任何反應條件以及該聚合物之任何結構特色。

因此，需要提出高度分支聚合物結構及克服先前技藝上述缺失之製造技術。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

五、發明說明(3)

本發明目的係提出高度分支聚合物，其中分支係由聚烯烴聚合物形成。

本發明更明確之目的係提出高度分支聚合物，其中聚烯烴臂連於聚合物主幹以提供高度分支結構，其特色係其為梳齒狀，星狀，奈膠或其組合。

本發明之另一目的係提出高度分支聚合物與製備含有聚烯烴臂之高度分支聚合物技術，其中可控制該聚烯烴臂之組成，諸如單體種類，單體數量，單體分佈，分子量和分子量分佈。

本發明之另一目的係提出高度分支聚合物及其製備技術，其中可藉由控制分支度或與聚合物主幹偶合之臂數目而控制該聚合物組成。

本發明之最終目的係提出梳齒狀，星狀，奈膠形分支聚合物，其中該聚烯烴臂可藉由其它化學反應後官能化。

發明摘要

本發明觀念在於梳齒狀，星狀，奈膠形式或其結構性組合之高度分支聚烯烴聚合物，如此多數聚烯烴臂可連於聚合主幹上，形成高度分支結構，其中該高度分支結構之特性可適當修改以符合使用聚合物之應用。與先前技藝不同，本發明觀念使用一種聚合結構充作主幹，於其上連接聚烯烴臂。經由使用聚合主幹可製得非常高度分支之聚合結構，其中相當大量之分支或臂位於聚合主幹上。選擇特殊反應聚合主幹和／或其製備方法控制其梳齒狀，星狀，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

奈膠或其結構性組合之分支結構。其使製備之聚合物與相同絕對分子量下之直鏈者相比，具有相當低之黏度。

本發明之觀念依賴使聚烯烴前臂偶合或連結成梳齒狀星狀，奈膠或其結構性組合之化學反應。本發明之分支聚合物組成物由介於含有可反應官能度之反應聚合主幹與一種聚烯烴前臂之偶合反應或介於此種聚合反應衍生出之聚烯烴前臂間之聚合反應形成。聚烯烴前臂表示一種衍生之聚烯烴聚合物，位於其終端較佳，如此其可與一種官能聚合物或一種二官能聚合單體反應。使用此種聚烯烴前臂可控制聚烯烴組成物個別反應以形成分支聚烯烴。

適於充作主幹之反應聚合物係事先形成具有選擇數目官能基或化學反應位置之聚合物，其將與聚烯烴前臂偶合。或者，使用先與二官能可聚合單體單獨或與其它可共聚單體組合衍生之聚烯烴前臂聚合反應形成該主幹。選擇性使用聚合單體可控制該聚烯烴臂之分佈，因此控制分支度（臂數）和分支種類，即梳齒狀，星狀，奈膠或其組合。

本發明聚合物適用於廣泛之應用。因此，藉由控制該臂組成及該臂與聚合主幹連結數目之獨立化學反應之能力可使本發明聚合物具有廣泛之應用。因此，選擇臂之組成將大致決定聚合物之特性，諸如彈性聚合物，熱塑聚合物等。

通常，本發明聚合物具有卓越之耐候化性，當其面臨高溫時具有良好熱化特性，且可與填料和增塑劑化合以製造適於汽車與工業組件之低成本塑料。此種應用之代表係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (5)

有關散熱管，候化磨蝕和密封墊圈者。本發明聚合物亦可用於電線和電纜之絕緣，亦可充作多種熱塑塑料之改良劑。此外，本發明聚合物同樣可用於黏合劑配方以及充作潤滑油添加劑。

發明詳述

本發明分支聚合物優點之一係其提供高度分支聚合物結構之能力，其可經由使用一種聚合主幹結構充作該聚合主幹達成一部份。本發明實際使用之聚合主幹係用於與聚烯烴前臂偶合，具有已知或可選擇官能基或化學反應部分之預先形成聚合物。適於充作主幹之反應聚合結構係具有官能度之聚合物，其 (a) 可與聚烯烴前臂中所含之不飽和直接反應，或是 (b) 可與為與反應聚合主幹上官能基相容反應而衍生之聚烯烴前臂進行偶合反應。該反應聚合物具有大量偶合位置，藉此大量聚烯烴前臂可連結於聚合主幹上，如此可控制分支程度和分支結構種類。先前技藝中，當使用一般單體多官能核時，其無法提供高度分支聚合物結構。

本發明之分支聚合物具有聚烯烴臂或分支，其包括 1-鏈烯之聚合物，以乙烯和 / 或其它具有 3 至 20 個碳原子之 1-鏈烯最佳。"聚烯烴前臂"一辭表示一種衍生之聚烯烴聚合物，最好位於其終端，如此其可與一反應聚合主幹或一雙官能可聚合單體反應。此處使用之衍生物同樣包括具有 (終端) 不飽和聚烯烴聚合物，即，該聚合物含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

訂

五、發明說明(6)

有碳至碳之雙鍵， $C = C$ 。

本發明較佳實例中，該聚烯烴前臂在衍生作用或與反應聚合物或二官能聚合單體偶合前含有終端不飽和。該不飽和係乙烯基，亞乙烯基或乙烯不飽和。終端不飽和最好依序以降低二種聚合分子之間反應引起之位阻效應。下文所指之「終端」與聚烯烴前臂意義相同，其聚合主鏈或（單體或聚合體）側鏈具有官能度。

聚烯烴前臂可藉由多種化學反應與反應聚合主幹或一種二官能單體反應衍生之。引入聚烯烴前臂以進行偶合之官能基且不受限於碳對碳不飽和，為乙烯基，亞乙烯基和乙烯鍵形式之實例包括羥基，胺基，過氧基，羧酸，酯，鹵化物，酐，有機硼，氰基，異氰酸基，可聚合之碳對碳不飽和係硫基，環氧基或醛。此種衍生法於更具體實例中將定義得更詳盡。

本發明實例中適於充作反應聚合物結構者非常廣泛。其實例包括下列種類，但不受限於此：聚氫矽烷，聚丙烯酸和甲基丙烯酸，聚丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸酯，聚乙烯基醇，聚醋酸乙烯酯，聚（乙烯基縮醛），聚（乙烯基縮酮）之同元聚合物和共聚物，具有烯基不飽和羧酸，酯類或酐之乙烯共聚物，具有烯基不飽和羧酸，酯類或酐之苯乙烯共聚物，樹枝狀體，多硫化物，聚環氧化物，聚異氰酸酯或延伸之異氰酸酯。

使用事先形成之反應聚合物充作主幹通常會造成基本特色為梳齒狀或星狀之分支結構，其視反應聚合物主幹和

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

五、發明說明 (7)

聚烯烴前臂分子量之明顯程度而定。星狀分支聚合物係具有放射狀核，其上黏附著聚烯烴臂之主幹。產生星狀結構之反應聚合主幹實例係樹枝狀體和延伸之異氰酸酯，或者任何且有放射狀分支結構之主幹。梳齒狀分支聚合物係聚合主幹主要為直線，而聚烯烴臂由直線主幹懸垂者。因此，聚氯矽烷，聚甲基丙烯酸酯和乙烯共聚物係提供梳齒狀結構反應聚合主幹之典型實例。偶合反應中，可交聯單體之結合經由主幹上殘餘官能度造成梳齒狀或星狀結構交聯，如此產生一種奈膠結構。該奈膠結構存在一種具有黏附於核之聚烯烴臂之交聯核（可交聯單體和主幹）。交聯中心和該奈膠結構亦可由內部官能度與聚烯烴臂和可交聯單體反應形成。不論製備技術的話，該奈膠結構將充作星狀分支聚合物。就該目的而言，熟悉該技藝者已知使用慣用交聯劑，包括諸如非共軛交聯劑，不飽和多烯，如 1, 7-辛二烯，乙二烯原冰片烯，二乙烯基苯，二乙烯基矽烷，三乙烯基矽烷和四乙烯基矽烷，三烷氧基矽烷，三鹵矽烷，烷氧基鹵矽烷，阿法，奧墨伽-二氨基鏈烯和阿法，奧墨伽，二羧基鏈烯。

其它具體化實例中，該聚合主幹藉由可聚合單體與聚烯烴前臂之聚合反應形成，其中該聚烯烴前臂先以一種二官能聚合單體衍生，使可聚合基可進行此種聚合反應。如此形成之分支聚合物通常具有梳齒狀結構。然而，當聚烯烴前臂之分子量比該臂聚合作用中主幹所達成之分子量高時，該臂會曲折，提供一種物理星狀。該實例中，聚合反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (8)

應係於存在有可交聯單體下進行，形成一種奈膠結構。因此，當梳齒狀和／或星狀於製備主幹時引入可交聯單體再隨機分支持，會產生奈膠形結構或梳齒狀，星狀和奈膠狀之混合。

本文使用之二官能聚合單體係一種具有官能度之單體，其可選擇性與終端不飽和或聚烯烴之其它終端官能度反應，並具有其它第二官能度，藉由第二聚合技術，諸如陽離子，陰離子，自由基，賽格勒－納塔等反應，是為第二反應。二官能聚合單體可由包括氫烷氧基矽烷，氫鹵矽烷，丙烯酸或甲基丙烯酸，其酯類，醯胺，酸鹵化物或酸酐，醋酸乙烯酯，乙烯基醇，乙烯基胺，乙烯基氰基化合物，異氰酸乙烯基酯，二乙烯基硫，乙烯基環氧化合物等。

本發明實例中使用之聚烯烴前臂視分支聚合物所需之特性為主要考量而定。最具體化實例中，通常該聚烯烴前臂係由含有乙烯基，乙烯基二烯，乙烯或其混合物形式之終端不飽和烯烴形成。可使用聚烯烴同元聚合物，諸如聚乙烯和聚丙烯，但有時亦可能使用一或多種1－鏈烯共聚物或使用一或多種1－鏈烯與其它可共聚不飽和單體之共聚物較佳。通常，使用乙烯與至少一種其它1－鏈烯共聚形成之聚烯烴前臂。此外，亦可能使用上述一或多種單體組合，一或多種經官能化或未官能化多烴組合。製造聚烯烴前臂中亦適用之共聚單體係經官能化烯基不飽和單體，其中該官能基係一或多個可進行金屬錯合物催化聚合反應之極基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (9)

本發明實例中使用之聚烯烴前臂一般係指 1 - 鏈烯聚合物，較佳者係乙烯 / 丙烯共聚物或乙烯和丙烯與其它 1 - 鏈烯之共聚物，以及乙烯，1 - 鏈烯和至少一種其它多烯單體之共聚作用形成之共聚物。此種聚合物已為熟悉本技藝者所知，且通常使用熟悉該技藝者所知之慣用賽格勒或金屬錯合聚合作用技術製備。下文收集之二種聚合物係指 EP (D) M。

如熟悉本技藝者所認可，丙烯是一種用於與乙烯和任意之二烯共聚之較佳單體，可使用含 4 至 16 碳原子之 1 - 鏈烯代替丙烯。同時使用此種較高級 1 - 鏈烯，或以其代替丙烯係熟悉本技藝者所知，其包括，特別是 1 - 丁烯，1 - 戊烯，1 - 己烯和 1 - 辛烯。

使用乙烯，1 - 鏈烯和多烯單體之共聚物時，可使用多種熟知本技藝者已知之含 4 至 20 個碳原子二或多個碳對碳雙鍵之多烯單體，包括非環狀多烯單體，單環多烯單體及多環多烯單體。此種化合物之代表包括 1，4 - 己二烯，二環戊二烯，雙環 (2，2，1) 庚 - 2，5 - 二烯，通常已知為原冰片二烯，以及烯基原冰片烯，其中該烯基含有 1 至 20 個碳原子，以 1 至 12 個碳原子較佳。後者化合物之部分實例包括 5 - 甲烯 - 2 - 原冰片烯，5 - 乙二烯 - 2 - 原冰片烯，乙烯基原冰片烯，以及烷基原冰片二烯。

如熟悉本技藝者所知，亦可包括具有少量 (通常至多 10 %) 特定賽格勒 - 納塔觸媒系統充作聚烯烴前臂聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (10)

作用共聚單體之官能化烯基不飽和單體。此種單體通常含 2 至 20 個碳原子，且含有一烯基不飽和基。較佳官能化烯基不飽和單體包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，其中酯基係 C_2 至 C_{20} 烷基或 C_6 至 C_{25} 芳基，其包括經取代芳基，乙基胺，乙基氰基化合物和乙基酯。本發明實例中可使用之適用官能單體代表包括甲基甲基丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，N-乙基胺，N-乙基吡啶，丙基腈，醋酸乙基酯等。

本發明實例中，使用一種金屬錯合物觸媒充作聚烯烴前臂。本文使用之“金屬錯合物觸媒系統”一辭係指使用一種過渡金屬化合物，其包括一種含至少一個對應配合基之金屬；諸如鈦，鋯，鉻，鉛，其係一種高度共軛有機化合物（例如，環戊二烯或茚基）。此種觸媒系統係已知者，描述於下列已公佈之申請案中，本文提出該揭示以供參考：EP-A-347,129；EP-A-69,951；EP-A-468,537；EP-A-500,944；以及 PCT/NL/93/00229。此外，製造終端不飽和之其它賽格勒觸媒系統同樣是本技藝中已知者，同樣可用於本發明實例。實例之一係載於氯化鎂之氯化鉻，且使用高溫（高於 100°C ）聚合系統。另一實例係使用 VOCl_3 和氯化二乙基鋁進行乙烯與更高級 1-鏈烯之共聚作用。通常觸媒系統和聚合條件之選擇適所聚之聚烯烴前臂之特殊種類而定，其為熟知本技藝者所知之賽格勒-納塔聚合技術。因此，該臂之組成視賽格勒納塔

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (11)

聚合技術之限制而定，且可與主幹組成獨立控制。

因本發明觀念使其可控制聚烯烴臂適當之量，連於聚合主幹之聚烯烴臂特色決定了形成之分支聚合物特色。因此，可改變聚烯烴前臂之分子量以控制整體分支聚合物所需特性。相同地，可使用前臂之製備方法部分控制該前臂之特性。通常，可改變可依所需之特性在範圍限制內改變該臂長度和縮寫為 M_n 之數量平均分子量。其通則係使用一種 M_n 介於 50 與 10000 之聚合物前臂，介於 100 與 8000 較佳。通常將該臂之分子量分佈 (MWD) 控制在至少 1.0 程度更佳，MWD 係指介於重量平均分子量 (M_w) 與數量平均分子量 (M_n) 之比率，其係由體積排斥色層分析—差異黏度計 (SEC-DU) 測量。本發明實例中使用之較佳臂係 MWD 至少為 1.2 至高 3.5 者。

本發明實例中用以偶合聚烯烴前臂與反應聚合物之化學反應係一般已知者。通常本發明實例中之反應時間比慣用單體化學之相同化學反應進行時間長得多。

如熟悉本技藝者所認可，當欲與主幹偶合之聚烯烴前臂分子量增加時，聚烯烴前臂之 (終端) 雙鍵數目依重量基礎減少。其造成聚烯烴前臂與聚合主幹偶合效果下降。因此，需要更長之反應時間製造本發明分支聚合物。相同地，位阻因素亦扮演使偶合效果減少之角色，並使其更使聚烯烴前臂與主幹之相鄰官能基偶合。

簡言之，欲與主幹偶合之聚烯烴前臂分子量愈大，偶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

合生效之反應時間愈長，且聚烯烴前臂於主幹官能基上之替代作用完成得愈少。

主幹上具有可與多數聚烯烴前臂偶合之官能度重複單位數目任某種程度上亦可視所需之聚合物應用而定。通常，以含有至少 10 個官能基之反應聚合主幹較佳，聚烯烴前臂可連結於此，形成一種高度分支結構。本發明較佳實例中，通常使用一種可形成至少 4 至 300 聚烯烴前臂黏附於聚合主幹之反應聚合主幹。

如上述，一般較佳者係含有至少 10 個藉以與聚烯烴前臂偶合之官能基之反應聚合主幹，大部分具體化實例中該反應聚合主幹必須含有至少 10 個官能基。其因為大部分本發明具體化實例中，聚烯烴前臂與反應聚合主幹偶合之反應並非以使用之主幹官能度定量。如上文解釋，該聚烯烴前臂之分子量會降低高分子量前臂對反應聚合主幹之偶合效率；該效果通常係由位阻因素結合反應聚合主幹之偶合位置強化，且其可以更高分子量聚烯烴前臂，使聚烯烴前臂立刻與聚合主幹之相鄰官能基偶合避免之。這種具體化實例中可偶合更低分子量之聚烯烴前臂，該偶合反應以定量或大致定量方式進行，並使用反應聚合主幹中僅有 6 至 10 個官能基產生更高級之分支聚合物。該具體化實例中，使用分子量相當低之反應聚合主幹，不論該聚烯烴前臂分子量如何，其可達成定量或大致定量之偶合作用。此外，具體化實例中，不論該聚烯烴前臂分子量如何，以分支結構（例如樹枝狀體或延伸之異氰酸酯）存在之反應聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

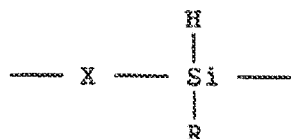
訂

五、發明說明 (13)

合主幹可達成定量或大致定量偶合。

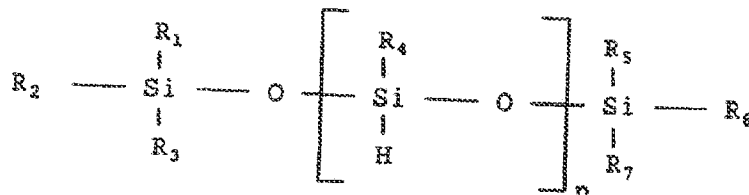
反應聚合主幹和特殊官能化聚烯烴前臂之選擇係依分支聚合物所欲之最終用途而定。選擇前臂和反應聚合主幹可使偶合之化學鍵於所需用途條件下穩定。

本發明實例中使用之適當種類聚合主幹係聚氫矽烷和含有大量含矽—氫鍵重複單位之共聚物。通常，使用具有通式之含矽聚合物：



其中，X係一雜原子，諸如O，S，N，Si；或係脂族基或芳族基一部分之一或多個碳原子，且R為氫或一個有機基，以氫，烷基，芳基，環烷基，烷氧基，芳氧基或環烷氧基較佳。

聚氫矽氧烷之實例係由具有氫矽烷官能度或烷基矽烷官能度之終端覆蓋烷基氫矽氧烷衍生出。此種聚氫矽氧烷具有以下通式：



其中R₁至R₇分別為氫或一有機基；較佳者係，R₁和R₂可為烷基，芳基或環烷基；R₃可為氫，烷基，芳基，環烷基，烷氧基，芳氧基或環烷氧基；R₄係氫，烷基，芳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

基，環烷基，烷氧基，芳氧基或環氧基； R_5 和 R_6 係烷基，芳基，環烷基，烷氧基，芳氧基或環烷氧基，且 R_7 係氫，烷基，芳基，環烷基，烷氧基，芳氧基或環烷基； n 係最小值大約 10 之整數，最好為 25 或更高。此種聚氫矽氧烷係熟知本技藝者已知，通常可由許多公司，諸如 Dow Corning 和 Rhone Poulenc 購得。

亦如熟悉本技藝者所認可，亦可使用含 10 或更多（通常為 10 至 80 個）矽—氫基為重複單位之矽氧烷共聚物充作反應聚合物主幹。亦如熟悉本技藝者所認可，同樣可使用對應之類似物代替上述聚氫矽氧烷，類似物中氫原子被硫或氮原子取代。適用之聚氫矽烷代表係聚甲基氫矽烷，聚甲基氫矽氧烷，甲基氫二甲基矽氧烷共聚物，甲基氫苯基甲基矽氧烷共聚物，甲基氫氫基丙基矽氧烷共聚物，甲基氫甲基辛基矽氧烷共聚物，聚（1，1—二甲基矽氫烷），聚（1，2—二甲基矽氫烷），（1—甲基矽氫烷）（1，2—二甲基矽氫烷）共聚物和甲基氫環矽氧烷聚合物（一種環狀反應聚合主幹）。

通常，使用數量平均分子量為 300 或更高，以 300 至 10000 較佳之含矽聚合主幹。

依本發明較佳具體化實例，該前臂可藉其（終端）不飽和與存在聚氫矽烷主幹重複單位之 Si—H 鍵反應，連結於上述含矽反應聚合主幹。如熟悉本技藝者所知，前臂之（終端）不飽和與該聚氫矽前之 Si—H 鍵之間的反應可於加熱條件下進行。通常，於適當觸媒影響下進行該反

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

製

訂

五、發明說明 (15)

應 (氫矽烷化) , 進行於烯烴 (終端) 不飽和前臂中添加矽氫化物, 使該臂連於含矽反應聚合主幹。促進該反應之適用氫矽烷化觸媒係本技藝中已知者, 且包括元素周期表上 8 至 10 族金屬 (於 Handbook of Chemistry and Physics 第 70 版, CRC 出版, 1989-90), 包括以鈀, 鉑或鎳為底之觸媒。已發現特別有效之觸媒係 $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$ ($x \geq 0$), $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$, $RhCl(PPh_3)_3$ 或 $Co_2(CO)_8$ 。此種觸媒及其用途敘述於 Lukevics 等 J. Organomet. Chem. Lib. 1977, 5, 1-80 頁。

該反應可依本技藝中所述之不同反應條件進行。通常可能 (有時需要) 在存在有溶劑下進行該反應, 該溶劑諸如脂族烴 (諸如戊烷, 己烷, 庚烷, 戊甲基庚烷或蒸餾份) ; 芳族烴 (諸如苯或甲苯) ; 脂族烴或芳族烴之鹵化衍生物 (諸如四氯乙烯) 或醚類 (諸如四氫呋喃或二噁烷) 。控制該前臂和聚氫矽烷之相關特性, 確使所需之聚烯烴前臂數量藉由添加作用連結於該聚合主幹。該溶液反應通常於聚合反應物 2 至 50 重量 % 濃度下進行。該聚合反應物之比率係依聚烯烴前臂中 (終端) 不飽和 ($C=C$) 之莫耳數對該聚氫矽烷之 $Si-H$ 鍵莫耳數而定。因為聚烯烴前臂偶合於存在主幹之氫矽烷基作用控制臂連結於主幹之數量, 故需要最多分支時, 聚烯烴前臂之莫耳過量可確時最大量聚烯烴前臂連於聚合物主幹。通常, 每莫耳氫矽烷基使用之聚烯烴前臂之莫耳比率係 1 : 100 至 10 :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

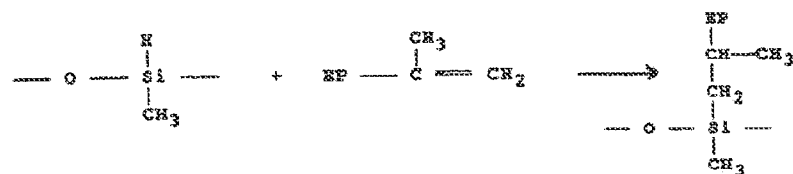
訂

五、發明說明 (16)

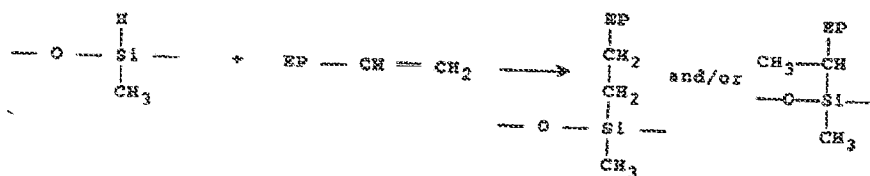
1。

該反應溫度並非嚴苛之變數，其視偶合反應中使用之反應物而定。通常，就此目的可使用 15 至 300 °C 之溫度。同樣地，反應時間亦不嚴苛，且視使用之反應物而定。一般而言，反應時間要足以使聚烯烴前臂偶合於聚合物主幹，通常由 10 秒至 300 小時。

如熟悉本技藝者所認同，前述反應產生一種產物混合物，其視聚合物主幹結構和聚烯烴臂結構而定。但是，進行之主要反應之一係氫矽烷基添加於聚烯烴前臂（終端）不飽和作用。例如，這些含終端乙烯基二烯不飽和前臂依下列程式反應。



而終端乙烯基不飽和依下列程式進行。



其中 EP 表示聚烯烴前臂之剩餘。

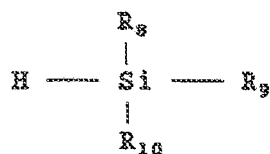
依本發明具體化實例之變化，亦可以不同途徑製造同種聚合物，其中該聚烯烴前臂係與含 Si-H 基單體氫矽烷化合物形式之二官能聚合單體反應，然後其與其它含矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

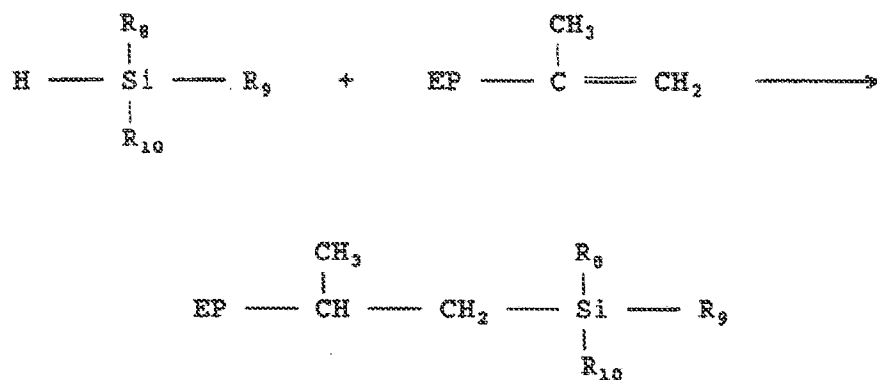
五、發明說明 (17)

化合物以慣用方法同元聚合或共聚之。因此，本發明觀念包括聚烯烴前臂與具有以下結構之單體矽烷偶合：



其中， R_8 和 R_9 個別為一個可氫化基，諸如鹵素原子（最好是氯）或一個含1至6個碳原子之烷氧基， R_{10} 係一上述可氫化基或氫，烷基，芳基或環烷基。

因此，當聚烯烴前臂含有乙烯基二烯終端不飽和時，該反應進行如下：



然後，形成之聚烯烴終端矽烷可於存在水下反應，以同元聚合該矽烷並形成含烯烴臂和矽烷聚合物主幹之對應分支聚合物。然而，必須了其可能（而且有時需要）使用與聚烯烴前臂偶合者不同之矽烷共聚以形成聚矽烷主幹結構，其具有隨意分佈之發散聚烯烴臂。

假如需要一種奈膠型分支聚烯烴，可選擇性將少量交聯單體加入上述反應，該交聯單體係為三烷氧基矽烷，三

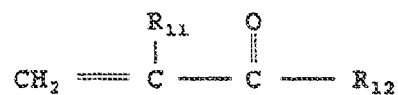
五、發明說明 (18)

鹵矽烷和鹽胺形式等，如此單體之雜原子與黏附於其它單體之 $-Si-$ 雜原子反應形成一種具有聚烯烴臂之 $-Si-$ 雜原子基親水核。如熟悉本技藝者所認可，終端不飽和聚烯烴前臂可直接於存在水狀況下與交聯單體形成奈膠分支聚合物。

其亦可與聚烯烴經取代矽烷，其它可氫化矽烷形成一種矽烷共聚物主幹，其單位含有沿著來自其它已共聚之可氫化矽烷之重複單位發出之聚烯烴臂。例如，可將一種上述聚烯烴經取代矽烷與，例如二甲基二氯矽烷共聚，其中部分聚合物主幹之重複單位含有其發出之聚烯烴臂，而其它的則由含有懸於該矽原子甲基之二甲基二氯矽烷衍生出。

該聚烯烴前臂與氫矽烷單體反應之條件係如上述用於聚烯烴前臂與聚氫矽烷反應者。

依本發明其它觀念，可以使用其它化學反應或偶合技術將聚烯烴前臂連結於反應聚合物上。依照一具體化實例，可能使用丙烯酸之聚合物與甲基丙烯酸之同元聚合物或其與其它丙烯酸和／或甲基丙烯酸單體共聚充作聚合主幹。本發明具體化實例中使用之丙烯酸和甲基丙烯酸係由具有以下結構之單體單位衍生出者：



其中， R_{11} 係氫或低級之烷基（ $C_1 - C_{12}$ 諸如甲基），

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (19)

R₁₂係一個OH基，鹵素基（最好是氯），烷氧基或一芳氧基。此種化合物之代表包括丙烯酸，甲基丙烯酸，氯化丙烯酸和氯化甲基丙烯酸，以及丙烯酸或甲基丙烯酸之不同酯類（包括這二種酸之烷基和芳基酯衍生物）。可使用丙烯酸胺酯或丙烯酸羥基烷酯和甲基丙烯酸胺酯或甲基丙烯酸羥基烷酯充作共聚單體。使用該酯時，有時必須使用一種留有基團以促進與官能化聚烯烴前臂轉酯化作用之酯類，於下文有更詳盡之說明。適用之殘留基團酯係為熟悉本技藝者已知，其包括甲苯磺酸酯和甲磺酸酯。

本發明實例中舉例之聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸主幹必須具有充分分子量，以在每個主幹聚合物鏈上提供至少10個，最好是至少25個酸，氯化酸或酯基。此種聚合物之分子量M_n通常為1000至40000。

該聚烯烴前臂與該反應聚合主幹之酸，氯化酸或酯官能度之偶合作用可先官能化上述製備之聚烯烴前臂，以導入末端胺基或末端羥基，其每一個皆可與含於聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸主幹之官能基反應而達成。該羥基末端聚烯烴前臂與n-丁基鉀反應轉化成烷氧化鋰，隨後與氯化丙烯酸或氯化甲基丙烯酸反應。

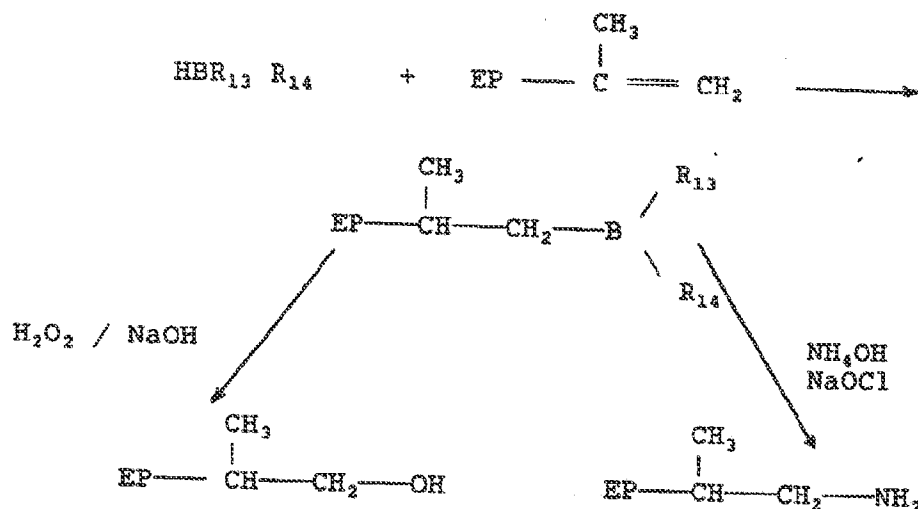
此種將聚烯烴前臂末端不飽和轉化成胺或羥基化合物之技術係氫硼酸化。這種技術中，氫硼酸化試劑係經由該聚烯烴前臂之末端雙鍵添加，形成一種有機硼烷衍生物，其可使用鹼過氧化氫轉化成對應之羥基化合物或使用氯化鉍轉化為對應胺。這此反應可利用下列程式表示：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

案

訂

五、發明說明 (20)



其中 R_{13} 和 R_{14} 個別為氫和 / 或氫硼酸試劑中與硼鍵結之有機基。許多此種氫硼酸化劑係熟知本技藝者已知，其用途描述於 H.C. Brown, “經由硼烷之有機合成” (Organic Synthesis Via Boranes) Wiley 1975。本發明實例中可有效使用之此種氫硼酸化試劑係 9 - 硼雙環 [3 . 3 . 1] 壬烷 [9 - BBN]。

該前臂一轉化成對應羥基或胺基末端聚烯烴前臂，其隨後可以慣用技術與聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸主幹反應，藉此，該反應聚合物之官能基，羧酸基，一種鹽基氯基或一種酯基與羥基末端化合物形式之聚烯烴前臂反應形成連結於丙烯酸或甲基丙烯酸聚合物主幹之對應酯聚烯烴臂。同樣地，相同官能基與一胺末端聚烯烴前臂反應形成該對志鹽胺，如此使聚烯烴臂連結於該聚合物主幹。慣用之酯化反應和鹽胺化反應條件（通常於溶劑中）可用於促進該偶合反應。

依本發明其它具體化實例，可使用前述丙烯酸，甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂